

(54) A METHOD FOR PRODUCING CERAMIC MATERIAL

(11) KOKOKU TOKUKOHEI 1-32186 (43) 29.06.1989

(19) JP

(21) Appl. No.TOKUGANSHO 59-227690 (22) 31.10.1984

(71) MITSUBISHI KOGYO SEMENTO KABUSHIKI KAISHA

(72) Kunihiro NAGATA, Kazuyasu HIKITA

(51) Int. Cl.<sup>4</sup>. C04B 35/64

PURPOSE: To obtain ceramic materials in which the particles having the dimensional aeolotropy are caused to be oriented to uniaxial direction.

CONSTITUTION: The method comprises preforming the ceramic material formed by the particles having the dimensional aeolotropy; and pressing the moldings by a process of a hot-press from the various different directions.

## ⑫ 特 許 公 報 (B 2)

平1-32186

⑤ Int. Cl.<sup>4</sup>

C 04 B 35/64

識別記号

庁内整理番号

Z-8618-4G

⑭ 公告 平成1年(1989)6月29日

発明の数 1 (全9頁)

⑭ 発明の名称 セラミックスの製造方法

⑮ 特 願 昭59-227690

⑯ 公 開 昭61-106463

⑰ 出 願 昭59(1984)10月31日

⑱ 昭61(1986)5月24日

特許法第30条第1項適用 昭和59年5月15日 日本都市センター、全国都市会館にて開催された社団法人窯業協会昭和59年年会講演会において発表

⑲ 発 明 者 永 田 邦 裕 神奈川県横須賀市鴨居3丁目65番4号

⑲ 発 明 者 正 田 和 康 埼玉県秩父郡横瀬町大字横瀬1019番地

⑲ 出 願 人 三菱鉱業セメント株式会社 東京都千代田区丸の内1丁目5番1号

⑲ 代 理 人 弁理士 山 元 俊 仁

審 査 官 吉 見 京 子

1

## ⑳ 特許請求の範囲

1 予め成長させた寸法異方性を有する粒子よりなるセラミックス材料に成形用バインダを加えて所定の形状に予備成形し、この成形体に対し第1の方向から第1回目の熱間加圧を行ない、次に前記第1の方向とは異なるそれに垂直な第2の方向から第2回目の熱間加圧を行ない、これにより前記粒子を一軸方向に配向させたセラミックスを得ることを特徴とするセラミックスの製造方法。

2 特許請求の範囲第1項記載のセラミックスの製造方法において、前記粒子が結晶粒子および非結晶粒子の少なくとも一方よりなる前記方法。

3 特許請求の範囲第1項または第2項記載のセラミックスの製造方法において、前記寸法異方性を有する粒子が針状および棒状の粒子の少なくとも一方よりなる前記方法。

4 特許請求の範囲第3項に記載されたセラミックスの製造方法において、前記粒子がフラックス法により合成され、かつその針状比が1を越え100以下の範囲にある前記方法。

5 特許請求の範囲第1項～第4項のうちの何れか1つに記載されたセラミックスの製造方法において、前記粒子が異方性結晶構造を有する結晶粒子よりなる前記方法。

6 特許請求の範囲第5項記載のセラミックスの

2

製造方法において、前記セラミックス材料が圧電材料よりなる前記方法。

7 特許請求の範囲第5項記載のセラミックスの製造方法において、前記セラミックス材料が強誘電体材料よりなる前記方法。

8 特許請求の範囲第1項記載のセラミックスの製造方法において、前記セラミックス材料が、タングステンブロンズ型の結晶構造を有する結晶粒子よりなる前記方法。

9 特許請求の範囲第8項記載のセラミックスの製造方法において、前記セラミックス材料が、

$\text{PbNb}_2\text{O}_6$ 、 $(\text{Pb}, \text{K})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ 、 $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{La})\text{Nb}_2\text{O}_6$

のうちの少なくとも1つを含むものである前記方法。

10 特許請求の範囲第1項～第9項のうちの何れか1つに記載されたセラミックスの製造方法において、前記第1回目および第2回目の熱間加圧が連続して行なわれる前記方法。

## 発明の詳細な説明

〔発明の属する技術分野〕

本発明はセラミックスの製造方法に関するもの

で、特に異なる方向から複数回熱間加圧することによつて、セラミックスを構成する形状異方性を有する粒子を一軸方向に揃え、配向性の良いセラミックスを製造する方法に関する。

#### 〔発明の背景〕

圧電材料の中には、本来比較的良好な誘電特性、圧電特性および電気光学効果を有する材料がある。一例として、タングステンブロンズ型の結晶構造を有する強誘電体材料が挙げられるが、この材料の結晶系では、結晶粒子が針状等の大きい寸法異方性を有しており、分極容易な方向が限定される。したがつて、この材料を圧電セラミックスに用いようとしても、セラミックスではその粒子の結晶軸が任意の方向を向いているため、外部から電界を印加しても効率の良い分極処理を行なうことができず、この材料が本来有している良好な圧電特性および電気光学効果を利用することが不可能であつた。このため、この結晶系に対する研究は、主として単結晶材料としての応用研究に向けられている。

一方、ビスマス層状化合物よりなる強誘電体材料では、その粒子が板状をなしており、したがつて一軸加圧のホットプレス法等によつて結晶粒子が配向されたセラミックス、したがつて効率の良い分極処理が可能なセラミックスを製造することができ、良好な圧電特性を示すものが得られている。しかしながら、上述の針状結晶粒子よりなるタングステンブロンズ型構造の材料においては、一軸加圧のホットプレス法を行なつたのみでは、加圧面内に針状粒子がランダムに配向するのみで、特定の方向に粒子を揃えることは不可能であるため、良好な圧電特性を示すものが得られなかつた。

#### 〔発明の目的〕

そこで本発明では、寸法異方性を有する粒子よりなるセラミックス材料から、前記粒子を一軸方向に配向させたセラミックスを得るための製造方法を提供することを目的とする。

#### 〔発明の概要〕

本発明は、予め成長させた寸法異方性を有する粒子よりなるセラミックス材料に成形用バインダを加えて所定の形状に予備成形し、この成形体に対し、異なる方向から熱間での加圧（ホットプレス）を行なうことによつて上記目的を達成して

いる。

上記の寸法異方性を有する粒子としては、例えばフラックス法によつて形成されたタングステンブロンズ型の結晶構造を有する例えば $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ 等の針状または棒状結晶粒子が用いられる。

#### 〔発明の実施例〕

以下本発明の実施例について詳細に説明する。結晶粒子が針状または棒状等の寸法異方性を有する材料として種々のものが考えられるが、ここでは、粒子を一軸方向に配向させた場合、その粒子の一軸配向性が確認し易く、また粒子を一軸方向に配向させることにより、その優れた誘電特性、圧電特性および電気光学特性を活用することが期待されるタングステンブロンズ型の結晶構造を有する強誘電体材料を選び、本発明の有効性を実証することにする。

上記のタングステンブロンズ型の結晶構造を有する強誘電体材料としては、 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $(\text{Pb}, \text{K})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ 、 $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{La})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 等がその主成分として挙げられるが、ここでは $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ を用いた実施例について述べる。

まず、 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ の針状結晶粒子をフラックス法で合成した。ここで用いる試薬はすべて純度99.5%以上の高純度の試薬である。 $\text{PbO}$ と $\text{Nb}_2\text{O}_5$ を $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ の組成となるように調合し、900°Cの温度で2時間仮焼成したものに、等重量の $\text{KCl}$ を加え、電動乳鉢で15分間混合した混合物約100グラムをアルミナ製のつぼに入れ、900°~1200°Cの温度で1~8時間加熱して反応させた。

上記の熱処理後、混合物を熱湯を入れた2リットルのガラスビーカー内に入れて洗浄を行ない、 $\text{KCl}$ 部分を除去した。その際、イオン交換した水の熱湯を用い、攪拌しながら洗浄し、熱湯を取り替えて反復洗浄した。この熱湯を10回以上取り替えて洗浄を行なつたところ、得られた $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ の針状粒子末に残存する $\text{Cl}^-$ イオンは、 $\text{AgNO}_3$ 溶液を用いた検出によつては検出不能であつた。

かくて得られた針状および柱状の粒子を電子顕微鏡で観察した結果を第1図a, bに示す。第1図aの粒子は、 $\text{KCl}$ フラックス中で温度1050°Cで5時間熱処理して得られたものであり、第1図b

の粒子は、温度1200℃で5時間熱処理して得られたものである。合成温度が900℃未満では針状粒子の発達が悪く短いものしか得られなかった。また1200℃を超える温度では、粒子が太く成長し、粒子の寸法異方性が少なくなるため、この材料では熱処理温度は900℃～1200℃の範囲が適当であった。特に1000℃～1100℃の温度で合成したものの針状比（長さ／太さまたは直径）が大きく、20～40であった。また合成時間が短か過ぎると粒子の成長が進行せず、長過ぎると粒子の成長が進み過ぎて太くなり、針状比が1に近くなるため、本実施例では1～8時間の熱処理によって、粒子の長さ2μm以上、針状比が1.2以上で100以下の寸法異方性を有する粒子を得た。特に1050℃～1100℃の範囲内で3～6時間反応させたものの針状比は大きく、5時間反応させたものでは直径1.5～2μmで針状比が20～40と大きい良好な針状粒子を得た。

次にこの針状粒子よりなる粉末をイオン交換水の中に投入し、更に分散剤を加えて十分に分散させた後、沈降分級によって、大きな粒子と超微粉とを除き、針状粒子のみを取り出した。この分散液を濾過し、かつ濾過しながらよく洗浄して乾燥した。

この針状粒子よりなるセラミックス材料に7重量%のPVA溶液を8重量%加えながら造粒し、さらに整粒したものを、第2図aに示すように、直径15mm、高さ約20mmの円柱状成形体に予備成形した。この円柱状成形体の底面上で互いに直交する2方向をそれぞれX軸およびY軸とし、円柱の高さ方向をZ軸とする。

次にこの成形体を、内径40mmの高純度アルミナ製のダイスに入れ、上下方向すなわちZ軸方向の第1回目のホットプレス（熱間加圧）を行なった。この場合の圧力 $P_1$ と加圧の方向、ホットプレス後の試料の形状を第2図bに示す。この場合、アルミナ製ダイスと試料を150℃/時で昇温し、1200℃の温度において100kg/cm<sup>2</sup>の圧力を印加し、3時間のホットプレスを行なった。

上記第1回目のホットプレス後、一旦降温して試料を取出し、この試料に対し、第1回目の加圧方向と直角の方向から加圧しうるように試料の方向を変えて再びアルミナ製のダイス中にセットし、昇温して、第2図cに示すように、第2回目

のホットプレスを、Z軸と直角なY軸の方向から圧力 $P_2$ をもつて行なった。この第2回目のホットプレスは、温度1250℃において100kg/cm<sup>2</sup>の圧力を3時間加えて行ない、試料を第2図cに示す形状にした。

なお、ここでは一軸方向のみから加圧できるホットプレス装置を用いたため、上記のように第1回目のホットプレスを行なった試料を一旦降温してダイス内から取り出したが、互いに直交する2軸方向から加圧できるホットプレス装置を用いれば、Z軸方向からの第1回目の加圧に引続き、Y軸方向からの第2回目の加圧を連続して行なうことができ、これにより、同様の効果が得られることはいうまでもない。また、本実施例では、第2図aに示すように試料を円柱状に予備成形したが、この成形体の形状は直方体あるいは立方体であつてもよく、また第1回目の加圧をY軸方向から行ない、第2回目の加圧をZ軸方向から行なつても得られる効果に変わりはない。

第2回目のホットプレス後、取り出された試料は、第3図aに示すように、円柱が径方向に押しつぶされた形状をしている。また第3図bに示すように、この試料のX軸、Y軸、Z軸に垂直な面をそれぞれ $S_x$ 、 $S_y$ 、 $S_z$ として、各面における粒子の配向状態を電子顕微鏡で観察した。

まずZ軸からの第1回目のホットプレスを行なった試料の $S_x$ 面および $S_z$ 面をそれぞれ鏡面研磨した後、温度1150℃で熱エッチングしてから観察した結果を第4図a、bに示す。この第4図から明らかなように、加圧方向に垂直な $S_z$ 面では針状の粒子がランダムに配向している。一方加圧方向と平行な $S_x$ 面では、加圧方向に配向した粒子は見られない。このことから、粒子は加圧方向に垂直な方向に配向することが理解される。

次に第3図bのように、互いに直交する2方向から2回のホットプレスを行なった試料における $S_x$ 面、 $S_y$ 面、 $S_z$ 面の電子顕微鏡写真を第5図a、b、cに示す。この図から明らかなように、寸法異方性を有する粒子は、2回のホットプレスのそれぞれの圧力の方向に対して直交するX軸方向に配向している。

第6図はX線回折パターンを示し、第6図aは合成した針状粒子粉末、第6図bは $S_y$ 面、第6図cは $S_x$ 面である。第6図aは $PbNb_2O_6$ がランダ

ムな方向を向いているときの回折パターンであり、第6図bでは、第6図aに比較して(h、k、o)の面指数を持つ回折線の相対強度が強く、第6図cにおいては、(o、o、1)の面指数を持つ回折線の相対強度が強く、(h、k、o)の指数を持つ面からの回折ピークはほとんど観察されなかった。

この事実は、針状結晶粒子の長軸方向が一方向に配向している場合は、結晶学的な結晶軸もまた特定の一軸方向に配向していることを示している。

次に第7図に示すような板サンプルを切出して誘電特性および圧電特性を測定した。ここで、試料(I)は、 $S_y$ 面に対向する一対の電極を備え、電極と平行な方向に粒子の長軸が配向している。試\*

\*料(II)は、 $S_x$ 面に対向する一対の電極を備え、電極と垂直な方向に粒子の長軸が配向している。

測定用サンプルの形状は、厚さ1mm、短辺5mm、長辺7mmの長方形の角板であり、誘電率は1kHzにおける静電容量から求めた。圧電諸定数は、共振、反共振を生じる周波数、およびインピーダンスより求めた。分極処理は、温度110°Cにおいて、厚さ1mm当り2kVの電圧を10分間印加して行なつた。測定結果を下記の第1表に示す。なお、第1表には、比較のために、第1回目のZ軸の方向からのみのホットプレスを行なつた試料において、加圧方向に対し垂直な $S_z$ 面に対向する一対の電極を備えた試料(I')の特性と、加圧方向に平行な $S_x$ 面に対向する一対の電極を備えた試料(II')の特性とを併せて示してある。

第 1 表

特性	試 料					
	1回ホットプレス(粒子が加圧方向に垂直に配向)			2回ホットプレス(粒子が2回の加圧方向にそれぞれ直交する方向に配向)		
	試料(I') ( $S_z$ 面に電極)	試料(II') ( $S_x$ 面に電極)	異方性 (I'/II')	試料(I) ( $S_y$ 面に電極)	試料(II) ( $S_z$ 面に電極)	異方性 (I/II)
Tc/°C	462			463		
$\epsilon_s$	920	1050	0.88	670	890	0.75
$\epsilon_{max}$	13520	8530	1.6	20070	5920	3.4
$K_t$	0.32	0.17	1.9	0.36	0.09	4.0
$Q_m$	40	55	0.73	35	100	0.35
$K_{31}$	0.21	0.13	1.6	0.14	—	

上記第1表から明らかなように本実施例においては、互いに直交する方向からの2回のホットプレスを行なうことにより、セラミックスの持つ特性の異方性をさらに大きなものとすることができた。例えば、第1回目のホットプレスのみでは、室温における比誘電率 $\epsilon_s$ の異方性(比)(I'の $\epsilon_s$ /II'の $\epsilon_s$ )が0.88であるが、第2回目のホットプレスを行えばこの異方性の比率は0.75に変化する。この比誘電率はキュリー温度近傍で最大値を示し、比誘電率の最大値 $\epsilon_{max}$ の異方性は1.6から3.4へと、2倍以上変化し、また厚み方向の電気機械結合係数 $K_t$ の異方性も1.9から4.0へと、やはり2倍以上の変化を示している。

このことは、本実施例のように、直交する2方向からの2回のホットプレスを行えば、1回のホ

ットプレスを行なつたものに比較して、セラミックス粒子が一軸方向に配向したセラミックス製造に有効であるのみでなく、セラミックスを構成する材料の特性の異方性を利用した材料を製造するためにきわめて好適であることを示している。

また上記のような誘電率の異方性は、電気光学効果の異方性と直接関係があり、さらにホットプレスによる緻密化の効果とも相俟つて、優れた電気光学材料を得ることができる。

なお、上記の実施例においては、あらかじめ $PbNb_2O_6$ を仮焼して合成してから、KClフラックス中で針状結晶を成長させたが、 $PbO$ と $Nb_2O_5$ とKClとを前述の量比で混合して、同様に900°~1200°Cの温度で1~8時間加熱し反応させたところ、ほぼ同様の針状結晶が得られた。

また、 $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ を $\text{KCl}$ フラックス中で合成する最適条件は温度 $900^\circ\sim 1200^\circ\text{C}$ で1～8時間であったが、他の $\text{Sr}_2\text{KNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Sr}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Pb}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Sr}_x\text{Ba}_{1-x}\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{Ba}_2\text{NaNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $(\text{Pb}, \text{K})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{Ba}_2\text{LiNb}_5\text{O}_{15}$ 、 $\text{K}_3\text{Li}_2\text{Nb}_{5-x}\text{Ta}_x\text{O}_{15}$ 、 $(\text{Pb}, \text{Ba}, \text{La})\text{Nb}_2\text{O}_6$ 等で代表されるタングステンブロンズ型結晶構造を有する材料の針状粒子合成に際しては、材料によつてそれぞれ最適な条件を選べばよい。

また上記の実施例においては、第1回目のホットプレス温度 $1200^\circ\text{C}$ で $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力を3時間印加して行ない、次に第2回目のホットプレスを温度 $1250^\circ\text{C}$ で $100\text{kg}/\text{cm}^2$ の圧力を3時間印加して行なつたが、これらの条件は、材料の種類、粒子の寸法異方性等によつて異なるものであり、例えば第1回目のホットプレスの温度を $1150^\circ\sim 1250^\circ\text{C}$ の範囲に選んでもよく、また印加圧力を $20\sim 200\text{kg}/\text{cm}^2$ の範囲内で変化させることもでき、加圧時間も $0.5\sim 10$ 時間程度の幅を見こむことができ、さらに第2回目のホットプレスの温度を $1180^\circ\sim 1280^\circ\text{C}$ の範囲内としてもよい。要は針状または棒状の粒子の配向を促す条件が満足されればよい。

次に、第2回目のホットプレスの加圧方向に関して考察すると、第1回目のホットプレスの加圧方向に対し直交する方向から第2回目のホットプレスを行なうことが力学的にはもつとも効率的に粒子の一軸配向を促すことができるが、この2つの加圧方向のなす角度は必ずしも直角である必要はなく、例えば $80^\circ$ 、 $100^\circ$ 、 $60^\circ$ 、 $120^\circ$ 等の方向から加圧しても、その加圧力のうち、第1回目の加圧方向に対し垂直の成分の力の働きによつて、前記同様に粒子が一軸配向したセラミックスを製作しうことは容易に類推できる。

また、一軸配向性を高めるために、所望の配向方向とは異なる方向、好ましくは所望の配向方向

と垂直の方向から、第3回目、第4回目、……のホットプレスを反復することがさらに有効である。

なお、上述した実施例においては、セラミックスを形成する材料として、タングステンブロンズ型の結晶構造を有する結晶粒子を用いているが、非結晶粒子を用いても、また結晶粒子、非結晶粒子の双方を用いてもよい。

〔発明の効果〕

以上の説明で明らかなように、本発明によれば、結晶学的に異方性を有する材料の単結晶を製作しなくても、単結晶と同様の所望の特性を有するセラミックス材料を製造することができる。

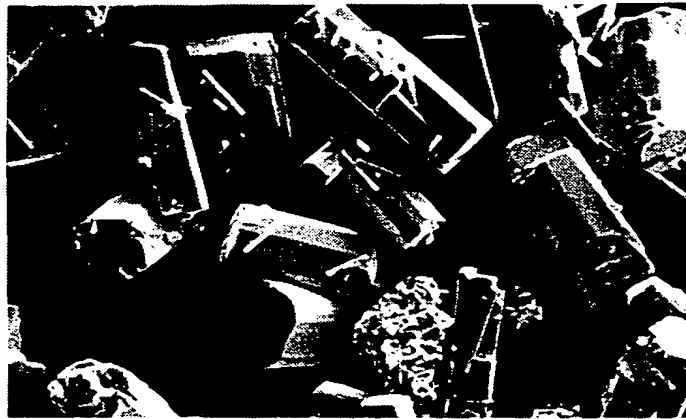
単結晶の育成には材料の融点よりも高い温度を必要とするが、本発明の方法によれば、焼結温度で目的とするセラミックスを得ることができるため、加熱源、加熱方法の選択の幅が広く、また、耐火物、るつぼ等も、より低温で使用できるため、より安価で経済的な材料を得ることも可能である。

また本発明によれば、単結晶の育成の困難な材料でも、比較的容易に焼成でき、異方性を利用する材料を提供することが可能となつた。

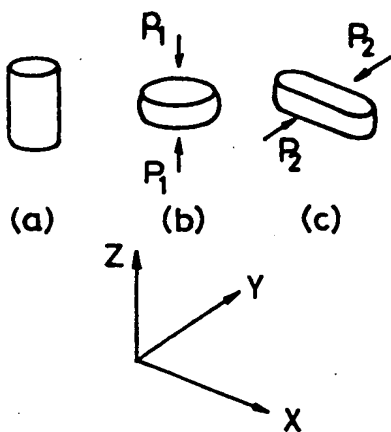
#### 図面の簡単な説明

第1図a、bはフラックス法で合成した $\text{PbNb}_2\text{O}_6$ 系粒子の電子顕微鏡写真、第2図a～cは本発明の方法における成形体とホットプレスの方向との関係を示す説明図、第3図a、bは第2回目のホットプレスの方向と電子顕微鏡で観察した試料の面の方向とを示す説明図、第4図a、bは第1回目のホットプレスによる粒子配向状態を示す電子顕微鏡写真、第5図a～cは第2回目のホットプレスによる粒子配向状態を示す電子顕微鏡写真、第6図a～cはX線回折図、第7図は第2回目のホットプレスを行なつた試料から切り出した板状サンプルの方向を示す説明図である。

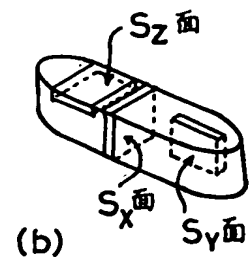
第1図

(a)  $1050^{\circ}\text{C}$  で 5 時間 熱処理10  $\mu\text{m}$ (b)  $1200^{\circ}\text{C}$  で 5 時間 熱処理100  $\mu\text{m}$ 

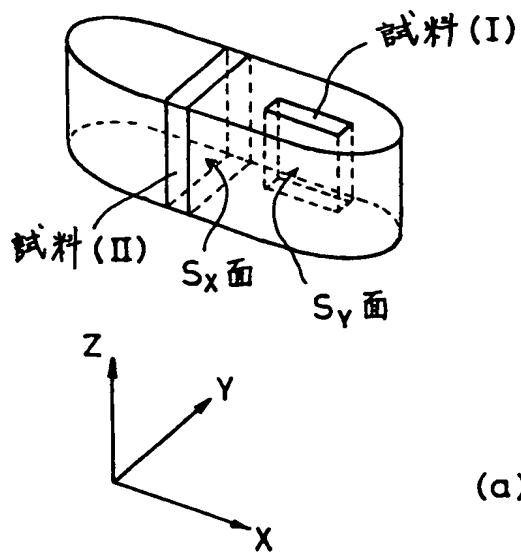
第2図



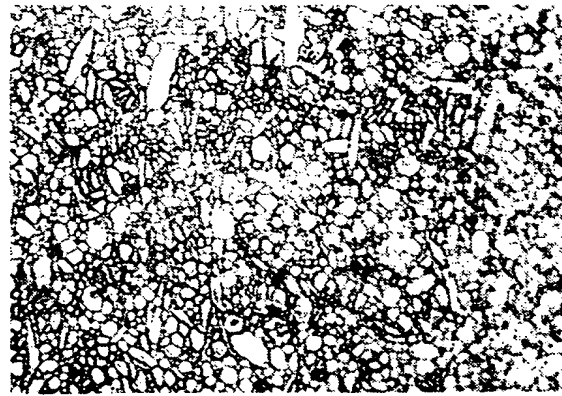
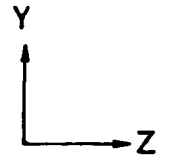
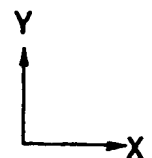
第3図



第7図

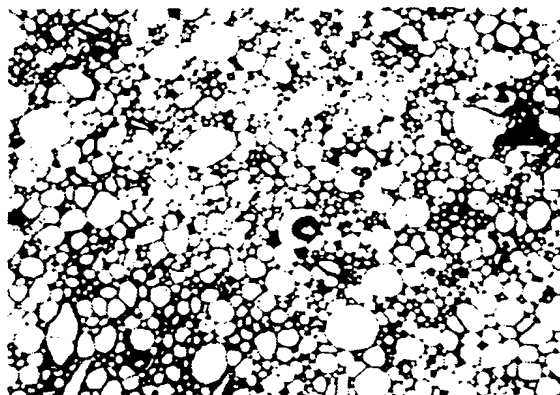
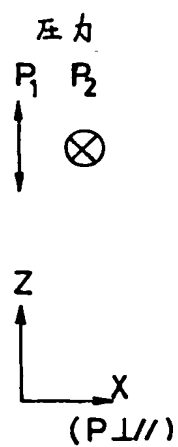
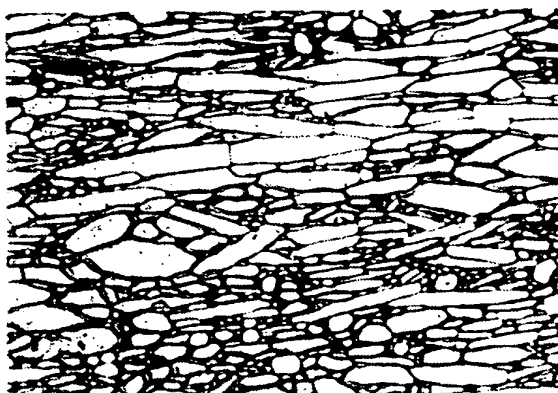
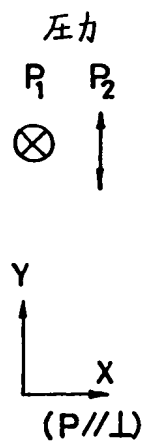
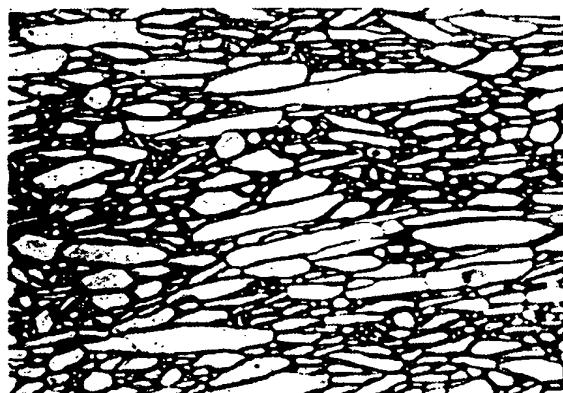
(a)  $S_x$  面

第4図

50  $\mu m$ (b)  $S_z$  面50  $\mu m$ 圧力  
P圧力  
P



第 5 图

(a)  $S_x$  面(b)  $S_y$  面(c)  $S_z$  面

第 6 図

